

PREPARATION OF INDOLES**Patent number:** JP58032863**Publication date:** 1983-02-25**Inventor:** HONDA TADATOSHI; YAMAUCHI ATSUROU; TERADA KAZUHIRO**Applicant:** MITSUI TOATSU CHEMICALS**Classification:**

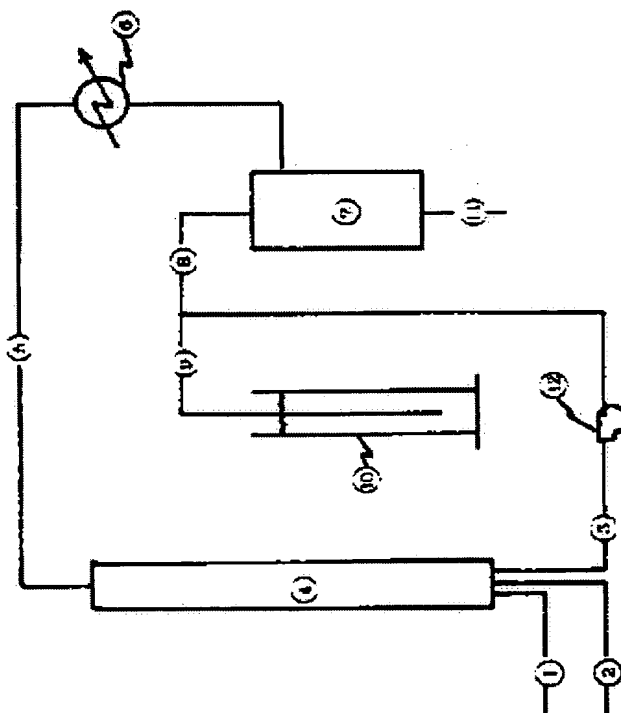
- International: B01J21/00; B01J23/00; B01J23/50; B01J23/66; B01J27/00; B01J27/02; B01J27/04; C07D209/08; B01J21/00; B01J23/00; B01J23/48; B01J23/54; B01J27/00; B01J27/02; B01J27/04; C07D209/00; (IPC1-7): B01J21/00; B01J23/00; B01J23/50; B01J23/66; B01J27/00; B01J27/02; B01J27/04; C07D209/08

- european:**Application number:** JP19810128829 19810819**Priority number(s):** JP19810128829 19810819

Report a data error here

Abstract of JP58032863

PURPOSE:In reacting an aniline with an ethylene glycol in the presence of a catalyst in a gaseous phase, to obtain an indole useful as a raw material for synthesizing especially perfume or an amino acid, by circulating a noncondensing reaction gas to the reaction system. **CONSTITUTION:**An aniline such as aniline is reacted with the ethylene glycol 1 such as ethylene glycol preferably together with hydrogen 2 in the presence of a solid acid catalyst or a metal catalyst preferably at 250-500 deg.C in a gaseous phase in the reaction system 4 to give the gaseous reaction mixture 5, which is condensed 6 conventionally. In the operation, the prepared noncondensing reaction gas 8 is circulated 3 to the reaction system 4 and used as a diluent for the raw material 1, so that the yield of the indole is improved and the reduction in catalytic activity is suppressed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—32863

⑤ Int. Cl.³
C 07 D 209/08
// B 01 J 21/00
23/00
23/50
23/66
27/00
27/02
27/04

識別記号

庁内整理番号
6807—4C
7202—4G
7624—4G
7624—4G
7624—4G
7059—4G
7059—4G
7059—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ インドール類製造方法

① 特 願 昭56—128829

② 出 願 昭56(1981)8月19日

⑦ 発 明 者 本多忠敏
平塚市ふじみ野2—8—4

⑧ 発 明 者 山内淳良

横浜市戸塚区矢部町1541

⑨ 発 明 者 寺田和廣

横浜市西区戸部本町41—9

⑩ 出 願 人 三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

明 細 書

1. 発明の名称

インドール類製造方法

2. 特許請求の範囲

1) アニリン類とエチレングリコール類を触媒の存在下、気相で反応させてインドール類を製造するに際し、非凝縮性の反応ガスを反応系に循環することを特徴とするインドール類の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アニリン類とエチレングリコール類とからインドール類を製造する方法に関する。

更に詳しくは、アニリン類とエチレングリコール類とから触媒の存在下気相でインドールを製造するに際し、触媒の寿命を長くする方法に関する。

インドール類は化学工業原料として知られ、特にインドールは近年、香料やアミノ酸合成原料として重要な物質となってきている。

従来、インドールを合成しようという試みはいくつかあったがいずれも副生物が多いものや、原料的にみて高価なものが多く、またインドールに至るまでの工程が長く、操作が煩雑なものが多かった。しかし、最近に至り、安価な原料を用い、且つ一段工程でインドール類を合成する方法として、アニリン類とエチレングリコール類とを原料とする方法が見い出された。アニリン類とエチレングリコール類とからインドール類を合成する反応の触媒としては、種々の固体酸触媒や金属触媒が提案されている。提案されている種々の触媒を用いて、例えば、アニリンとエチレングリコールとからインドールを合成する反応を長期に亘って行なうと、触媒の種類によって、その程度は異なるものの、触媒の活性が低下する。この触媒の活性の低下は反応を水素ガス雰囲気で行なったり、また、さらに反応系に水を添加することにより、かなり少なくなるが、まだ充分なものとはいえず、触媒の活性を回復させるために、煩雑な触媒再生処理操作

を頻繁に行なわなければならないという問題点があった。

本発明者らは、触媒活性低下を抑制し、触媒再生の間隔を長くする方法を鋭意検討した結果、固体酸触媒や金属触媒の存在下、気相でアニリンとエチレングリコールとを反応させて得られるガス状反応混合物を、通常用いられる方法で凝縮させた時、凝縮せずに放出されるガスを、再度、反応系に循環し、反応原料であるアニリンとエチレングリコールの蒸気の稀釈剤として用いると、インドール収率が向上し、且つ触媒の活性低下が抑制されることを見出し、本発明の方法に至った。

すなわち、本発明の方法は、アニリン類とエチレングリコール類とを触媒の存在下、気相で反応させてインドール類を製造するに際して、非凝縮性の反応ガスを反応系に循環することを特徴とするインドール類の製造方法である。

本発明方法の対象となるインドール類の製造方法は、固体酸触媒や金属触媒の存在下、アニ

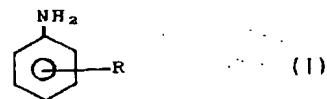
3

ングリコール等である。

また使用される触媒のうち固体酸触媒としては、(1) Si、Al、B、Sb、Bi、Sn、Pb、Ga、Ti、Zr、 B_x 、Mg、Y、Cu、Ag、Zn、Cd およびランタナイド元素から選ばれた少くとも1種の元素の酸化物または水酸化物（以下、触媒物質(1)と称する）を含有する触媒、例えば、 CdO 、 $ZnO-B$ 、 PbO_2 、 $Al_2O_3-B_2O_3$ 、 SiO_2-CdO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-MgO 、 TiO_2-SnO_2 、 TiO_2-ZrO_2 、 $CdO-Bi_2O_3$ 、 $SiO_2-Y_2O_3$ 、 SiO_2 、 $Bi_2O_3-B_2O_3$ 、 $SiO_2-Ga_2O_3$ 、 $SiO_2-La_2O_3$ 、 $SiO_2-Ce_2O_3$ 、 $SiO_2-ZnO-AgO$ 、 $SiO_2-MgO-CuO$ 等をあげることができる、また、(2) Pd、Pt、Cr、 F_x 、Ni、Co、Zn、Mo、Cd および W から選ばれた少くとも1種の元素の硫化物またはセレン化物（以下、触媒物質(2)と称する）を含有する触媒、例えば PdS 、 PtS 、 CrS 、 FeS 、 NiS 、 CoS 、 ZnS 、 MoS_2 、 CdS 、 WS_2 、 $ZnSe$ 、 $CdSe$ 等をあげることができる、また(3) Fe、Te、Ca、Mn、Bi、Sr、Y、Al、Zn、Cd、Ni、Mg、In、Be、Co、Ga およびランタナイド元素

5

リン類とインドール類とを反応させる方法である。この方法において使用されるアニリン類とは、一般式 (I)



（式中、R は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基またはアルコキシ基を示す）で表わされる化合物である。例えば、アニリン、オルトトルイジン、メタトルイジン、パラトルイジン、オルト-ハロアニリン、パラ-ハロアニリン、メタ-ハロアニリン、オルト-アミノフェノール、メタ-アミノフェノール、パラ-アミノフェノール、オルト-アニシジン、メタ-アニシジン、パラ-アニシジン等があげられる。またエチレングリコール類は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、グリセロール、2,3-ブタンジオール、ジエチレ

4

から選ばれた少くとも1種の元素の無機塩、すなわちハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、りん酸塩、ピロリン酸塩、りんモリブデン酸塩、けいタングステン酸塩（以下触媒物質(3)と称する）を含有する触媒、例えば、硫酸第2鉄、硫酸タリウム、硫酸カルシウム、硫酸マンガン、硫酸ビスマス、硫酸ストロンチウム、硫酸イットリウム、臭化カドミウム、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸ニッケル、塩化カドミウム、硫酸マグネシウム、硫酸インジウム、硫酸ベリリウム、硝酸カドミウム、硫酸コバルト、硫酸アルミニウム亜鉛、塩化マグネシウム、硫酸カドミウム、りん酸カドミウム、等をあげることができる。

さらに、金属触媒としては、Cu、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、Ir、Os、Ru および Rh から選ばれた少くとも1種の元素（以下触媒物質(4)と称する）を含有する触媒をあげることができる。前記の各触媒物質の群の中で、最も好ましく用いられるものとして、触媒物質(1)の群では、

6

$\text{SiO}_2\text{-ZnO-AgO}$ 、触媒物質(2)の群では、硫化カドミウムが、触媒物質(3)の群では、硫酸カドミウムが、また、触媒物質(4)の群では比表面積の大きな担体に担持したAgがあげられる。

これらの固体酸触媒または金属触媒は、公知の任意の方法により製造することができる。すなわち、固体酸触媒のうち触媒物質(1)は、触媒構成元素の水可溶性塩を加水分解して水酸化物とし、得られたゲルを乾燥、焼成する方法、または、易分解性塩を空気中で熱分解する方法等により製造することができる。

固体酸触媒のうち触媒物質(2)は、触媒構成元素の水可溶性塩に硫化ナトリウムまたはセレン化カリウムを加える方法、または、触媒構成元素またはその塩を硫化水素ガスまたはセレン化水素ガスと接触させる方法等により製造することができる。

さらに、金属触媒である触媒物質(4)は触媒構成元素の塩、水酸化物、または酸化物を水素、ホルマリン、ギ酸、亜りん酸、ヒドラジ等の還

元剤で還元する方法等により製造できる。

これらの固体酸触媒または金属触媒は前記の触媒物質(1)、(2)、(3)、(4)をそれぞれ単独、あるいは2種以上混合したもの、またはそれらを担体に担持したものであっても良い。担体としては、一般に使用されているものがいずれも使用できるが、通常、ケイソウ土、軽石、チタニア、シリカーアルミナ、アルミナ、マグネシア、シリカゲル、活性炭、活性白土、石棉等が用いられる。これらの担体に前記触媒物質を常法により担持させて担持触媒を調製する。

前記触媒物質の担体に対する担持量にはとくに制限はなく通常、担体に応じて適当量、たとえば1～50%の前記触媒物質を担持させてよい。

本発明のインドール類の製造方法においてアニリン類とエチレングリコール類との反応は前記の触媒の存在下、気相で実施されるが、固定層、流動層または移動層反応器のいずれでもよい。

8

アニリン類とエチレングリコール類は、それらの蒸気を加熱下、触媒と接触させてインドール類に転化するが、この際、原料蒸気と共に水蒸気を添加するとエチレングリコール類の触媒上での分解を抑制するので、触媒の活性を維持し、インドール類の収率を上げるために好ましい。

反応装置に装入するアニリン類とエチレングリコール類は、アニリン1モルに対してエチレングリコール類0.01～0.5モルの範囲、好ましくは0.05～0.2モルの範囲である。

アニリン類とエチレングリコール類は触媒に対する液空間速度が0.01～5ℓ/ℓ-触媒/hrとなるように、あらかじめ蒸気状とするか、または液状で直接反応器に装入する。

反応温度は200～600℃の範囲、好ましくは250～500℃の範囲である。反応圧は加圧、常圧または減圧のいずれでもよい。

本発明の方法は、前記のインドール類の製造方法において、触媒層に供給される原料である

アニリン類、エチレングリコール類の蒸気および必要に応じて添加される水蒸気と共に、触媒層から出てくるガス状反応混合物中の非凝縮性ガスを触媒層に供給するものである。

したがって、この非凝縮性ガスは反応器と凝縮器とを含む循環系をリサイクルすることになるが原料が反応器を通過する時に非凝縮性ガスが新たに生成し、非凝縮性ガスは次第に増加してくるので、必要に応じてその一部は循環系外に放出される。

本発明の方法において、非凝縮性ガスとは、前記のインドール類の製造方法で、触媒層から出てくる高温のガス状反応混合物を、通常用いられる手段で凝縮した時、凝縮しない反応生成物であり、主として水素と一酸化炭素とを含んでおり、そのほかに炭酸ガス、メタン、エタン、エチレンなども含まれている。更に少量の水、アニリンおよびエチレングリコールも含まれている。

本発明の方法において、触媒層に供給される

10

非凝縮性ガスの量は、触媒層に供給されるエチレングリコール類の蒸気量の0.05~50倍の範囲、好ましくは1.0~2.5倍の範囲である。0.05倍未満ではインドール類の収率向上および触媒活性の維持にほとんど効果が見られず、50倍を越えて供給してもより以上の効果の向上は見られなかった。

本発明の方法により、なぜインドール類の収率が向上し、かつ、触媒活性の低下が抑制されるのか解明できていないが、非凝縮性ガスに含まれる成分はエチレングリコール類の分解により生成するものと考えられるので、このようなエチレングリコール類の分解生成物を含む非凝縮性ガスを反応系に加えることによりエチレングリコール類の分解が抑制され、その結果、インドール類の収率が向上し、また、エチレングリコール類の分解に起因する触媒表面への有機物の沈着が抑制される結果、触媒活性が長く維持されるものと推定される。

以下、実施例により本発明を具体的に説明す

11

気液分離槽で分離された非凝縮性ガスの全量を導管⑧および⑩を通じ、水封管⑪を経て系外に放出した。反応開始5時間後に反応管への水素の供給を止め、以後実験終了までブローア⑫を経て導管⑤より非凝縮性ガス2ℓ/minで反応管に供給した。

反応開始後、24~27時間の間に得られた反応液(反応液Aと称する)と触媒の活性の変化を知るために、240~245時間の間に得られた反応液(反応液Bと称する)とを分析したところ、エチレングリコール基準のインドール収率は夫々71%、52%であった。

実施例2,3および4

実施例1と同様に、但し、触媒を硫化カドミウムのかわりに、硫酸カドミウム、共沈法で調製した $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ (重量組成比1:1、BE表面積260 m^2/g)担体にAgを7wt%担持したもの、または共沈法で調製した $\text{SiO}_2\text{-ZnO-AgO}$ (重量組成比1:1:1)を使用して実験を行い表-1の結果を得た。

13

る。

実施例1

図-1に示した反応装置を用いて実験を行った。図中④の内径2.5mmのステンレススチール製反応管に、3~4mm粒径の触媒500 mg を充填して反応に供した。触媒は、粉末状の硫化カドミウムを圧縮成形したものである。導入管③より水素ガスを2ℓ/minで反応管に供給し、触媒層の温度を室温から350℃まで徐々に上げ350℃で保った。アニリンと33wt%エチレングリコール水溶液を夫々234 g/hr 、48 g/hr で気化器に供給し、導管①より反応管に導入して反応させた。触媒層の温度は、エチレングリコールの転化率が98%以上となるように保った。反応管を出たガス状反応混合物は導管⑤を通り、冷却水を通じた凝縮器⑥で冷却され気液分離槽⑦で気液分離を行なった。気液分離槽の液の温度が40~45℃となるように凝縮器の冷却水流量を調節した。凝縮液は排出管⑧より間歇的に抜き出し分析に供した。反応開始後5時間迄は、

12

表 - 1

実施例	触媒の種類	インドール収率(モル%:エチレングリコール基準)	
		反応液A	反応液B
2	硫酸カドミウム	67	40
3	Ag/SiO ₂ -ZnO	74	48
4	SiO ₂ -ZnO-AgO	70	48

比較例1,2,3および4

非凝縮性ガスの循環を行わず、最後まで水素ガスを2ℓ/minで反応管に供給したほかは、実施例1,2,3,4と同様の実験を行い表-2の結果を得た。

表 - 2

比較例	触媒の種類	インドール収率(モル%:エチレングリコール基準)	
		反応液A	反応液B
1	硫化カドミウム	65	42
2	硫酸カドミウム	63	25
3	Ag/SiO ₂ -ZnO	68	32
4	SiO ₂ -ZnO-AgO	64	30

14

4. 図面の簡単な説明

図-1は実施例1で使用したインドール反応装置の概略図を示す。

図-1において、各記号の意味はそれぞれ下記の通りである。

- | | |
|----------|---------|
| ①原料導入管 | ⑦気液分離器 |
| ②水素導入管 | ⑧反応ガス導管 |
| ③反応ガス導管 | ⑨反応ガス導管 |
| ④反応管 | ⑩水封管 |
| ⑤反応混合物導管 | ⑪凝縮液排出管 |
| ⑥凝縮器 | |

特許出願人

三井東圧化学株式会社

図-1

